

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-125642

(43)Date of publication of application : 28.05.1988

(51)Int.Cl.

C22C 38/28
C22C 38/00
C22C 38/00
C23C 8/22
C23C 8/26
C23C 8/30
C23C 8/46
C23C 8/50
C23C 8/56
C23C 8/66
C23C 8/76
// C21D 8/00

(21)Application number : 61-269719

(71)Applicant : NISHIZAWA TAIJI
IWATE SEITETSU KK

(22)Date of filing : 14.11.1986

(72)Inventor : NISHIZAWA TAIJI
ISHIDA KIYOHITO
OBARA YASUSHI
KAWAHARA NORIZO

(54) STEEL HAVING HYPER-FINE CRYSTALLINE GRAIN STRUCTURE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce steel products having hyper-fine crystal grain structure and having excellent strength and toughness by subjecting an alloy steel contg. specific alloy elements to carburizing, nitriding or carbonitriding to precipitate carbide, nitride or carbonitride and adjusting the size and amt. thereof.

CONSTITUTION: The alloy steel contg., by weight %, 0.01W30.0% Al, Ti, V, Cr, Mo, W, Nb, and 0.01W10.0% 1 or ≥ 2 kinds among Zr, Ta and Hf is given stress by warm or cold rolling and is then subjected to the carburizing, nitriding or carbonitriding treatment to finely and uniformly precipitate the carbide, nitride or carbonitride. The alloy steel is otherwise first finely and uniformly precipitated with the carbide, nitride or carbonitride and is given stress by the warm or hot rolling and thereafter, the alloy steel is recrystallized by annealing. The alloy steel is otherwise uniformly and finely precipitated with the carbide, nitride or carbonitride and thereafter, several sheets or several tens sheets thereof are superposed and subjected to hot working and joining, then further to hot and cold working to be given stress, following which the steel sheets are recrystallized by annealing. The steel products having the hyper-fine crystal grain structure and having the excellent strength and toughness are thereby produced.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-125642

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)5月28日

C 22 C 38/28
38/003 0 1
3 0 2N-7147-4K
Z-7147-4KC 23 C 8/22
8/26
8/30
8/46
8/50
8/566554-4K
6554-4K
6554-4K
6554-4K
6554-4K
6554-4K

6554-4K※審査請求 未請求 発明の数 5 (全8頁)

④ 発明の名称 超微細結晶粒組織を有する鋼及びその製造方法

① 特 願 昭61-269719

② 出 願 昭61(1986)11月14日

⑦ 発 明 者 西 沢 泰 二 宮城県仙台市茂ヶ崎1丁目1-65
 ⑦ 発 明 者 石 田 清 仁 宮城県仙台市上杉3丁目5-20
 ⑦ 発 明 者 小 原 康 司 岩手県北上市大通り2丁目10-28
 ⑦ 発 明 者 川 原 業 三 宮城県仙台市六の字左近堀2の9
 ① 出 願 人 西 沢 泰 二 宮城県仙台市茂ヶ崎1丁目1-65
 ① 出 願 人 岩手製鉄株式会社 岩手県和賀郡和賀町藤根18地割14番地
 ④ 復代理人 弁理士 小川 順三

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

超微細結晶粒組織を有する鋼及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. Al 0.01~30.0%, Ti 0.01~30.0%, V
0.01~30.0%, Cr 0.01~30.0%, Mo 0.01~
30.0%, W 0.01~30.0%, Nb 0.01~30.0%,
Zr 0.01~10.0%, Ta 0.01~10.0%, Hf
0.01~10.0%を1種または2種以上含み、残部
Fe および不可避的不純物から成る、浸炭、窒
化あるいは浸炭窒化することによって超微細結
晶粒組織が得られる鋼。

2. Al 0.01~30.0%, Ti 0.01~30.0%, V
0.01~30.0%, Cr 0.01~30.0%, Mo 0.01~
30.0%, W 0.01~30.0%, Nb 0.01~30.0%,
Zr 0.01~10.0%, Ta 0.01~10.0%, Hf
0.01~10.0%を1種または2種以上含み、残部
Fe および不可避的不純物から成る鋼に温間ま
たは冷間加工によって歪を与えた後、浸炭、窒
化あるいは浸炭窒化法によって炭化物、窒化物

あるいは炭窒化物を均一且つ微細に析出させる
と同時に再結晶させることによって、微細結晶
粒組織を有する鋼を製造する方法。

3. Al 0.01~30.0%, Ti 0.01~30.0%, V
0.01~30.0%, Cr 0.01~30.0%, Mo 0.01~
30.0%, W 0.01~30.0%, Nb 0.01~30.0%,
Zr 0.01~10.0%, Ta 0.01~10.0%, Hf
0.01~10.0%を1種または2種以上含み、残部
Fe および不可避的不純物から成る鋼に浸炭、
窒化あるいは浸炭窒化法によって炭化物、窒化
物あるいは炭窒化物を均一且つ微細に析出させ
た後、温間または冷間加工によって歪を与え
た後、焼鈍し再結晶させることによって、微細
結晶粒組織を有する鋼を製造する方法。

4. Al 0.01~30.0%, Ti 0.01~30.0%, V
0.01~30.0%, Cr 0.01~30.0%, Mo 0.01~
30.0%, W 0.01~30.0%, Nb 0.01~30.0%,
Zr 0.01~10.0%, Ta 0.01~10.0%, Hf
0.01~10.0%を1種または2種以上含み、残部
Fe および不可避的不純物から成る鋼に浸炭、

窒化あるいは浸炭窒化法によって炭化物、窒化物あるいは炭窒化物を均一且つ微細に析出させた後、この合金を数枚乃至数十枚重ね合わせ熱間加工を行って接合し、更に温間または冷間加工によって歪みを与えた後、焼鈍し再結晶させることによって、超微細結晶粒組織を有する厚さ5mm以上の比較的大きい形状の鋼を製造する方法。

5. Al 0.01~30.0%, Ti 0.01~30.0%, V 0.01~30.0%, Cr 0.01~30.0%, Mo 0.01~30.0%, W 0.01~30.0%, Nb 0.01~30.0%, Zr 0.01~10.0%, Ta 0.01~10.0%, Hf 0.01~10.0%を1種または2種以上含み、残部Feおよび不可避的不純物から成る鋼に浸炭、窒化あるいは浸炭窒化法によって炭化物、窒化物あるいは炭窒化物を均一且つ微細に析出させた後、更に温間または冷間加工によって歪みを与えた後、焼鈍し再結晶させることによって得られる、超微細結晶粒組織を有する高硬度材質のものを、他の材質の合金と重ね合わせて熱間

加工を行って接合し、複合材料を製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、鋼中の炭化物、窒化物あるいは炭窒化物を微細に析出させることによって結晶粒を微細化し、超微細結晶粒組織とした、高硬度を有し、且つ強靱性を有する鋼とその製造方法に関するものである。

(従来技術)

合金の結晶粒を微細化することは、強度のみならず靱性をも改善するので、機械的性質向上にはきわめて重要な方法である。

従来この結晶粒微細化法については(1);合金を冷間又は温間加工によって歪みを与え、更に再結晶温度で加熱して微細化する方法、(2);結晶粒界が移動しにくいように、合金のマトリックス中に第2相を析出させ(1)の再結晶法と組合せて微細化する方法がよく用いられている。

(発明が解決しようとする問題点)

前記(1)の方法では結晶粒径が歪量と再結晶温度

3

に依存するので、その条件をコントロールする必要があるがまた高温で使用する場合には微細な結晶粒も粒成長を生じて粗大化する。

また前記(2)の方法では、一般にマトリックスの結晶粒は第2相の析出物の大きさに比例し、その析出量に反比例するので第2相を均一、微細且つ多量に析出させねばならない。第2相を均一に析出させるためには、先ず第2相を全部マトリックスに溶解させる溶体化処理とその後に析出させる処理が必要となる。また析出量を多量に分散させようとする、通常の溶解鋳造法では、凝固時に巨大な第2相が生成してしまい、溶体化処理によってもこれを溶け込ませることが困難になるため第2相の析出量を多くすることには限界がある。

従って、この方法ではマトリックス結晶粒と第2相の両相とも均一に微細化することは、極めて困難であった。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、従来技術の有する前記諸問題点を除去・改善することのできる鋼及びその製造方法を

4

提供することを目的とするものであり、特許請求の範囲記載の超微細結晶粒組織を有する鋼及びその製造方法を提供することによって、前記目的を達成することができる。すなわち本発明は、

1. Al 0.01~30.0%, Ti 0.01~30.0%, V 0.01~30.0%, Cr 0.01~30.0%, Mo 0.01~30.0%, W 0.01~30.0%, Nb 0.01~30.0%, Zr 0.01~10.0%, Ta 0.01~10.0%, Hf 0.01~10.0%を1種または2種以上含み、残部Feおよび不可避的不純物から成る、浸炭、窒化あるいは浸炭窒化することによって超微細結晶粒組織が得られる鋼、
2. Al 0.01~30.0%, Ti 0.01~30.0%, V 0.01~30.0%, Cr 0.01~30.0%, Mo 0.01~30.0%, W 0.01~30.0%, Nb 0.01~30.0%, Zr 0.01~10.0%, Ta 0.01~10.0%, Hf 0.01~10.0%を1種または2種以上含み、残部Feおよび不可避的不純物から成る鋼に温間または冷間加工によって歪みを与えた後、浸炭、窒化あるいは浸炭窒化法によって炭化物、窒化物

5

6

あるいは炭窒化物を均一且つ微細に析出させると同時に再結晶させることによって、微細結晶粒組織を有する鋼を製造する方法、

3. Al 0.01~30.0%, Ti 0.01~30.0%, V 0.01~30.0%, Cr 0.01~30.0%, Mo 0.01~30.0%, W 0.01~30.0%, Nb 0.01~30.0%, Zr 0.01~10.0%, Ta 0.01~10.0%, Hf 0.01~10.0%を1種または2種以上含み、残部Feおよび不可避的不純物から成る鋼に浸炭、窒化あるいは浸炭窒化法によって炭化物、窒化物あるいは炭窒化物を均一且つ微細に析出させた後、温間または冷間加工によって歪みを与えた後、焼鈍し再結晶させることによって、微細結晶粒組織を有する鋼を製造する方法、
4. Al 0.01~30.0%, Ti 0.01~30.0%, V 0.01~30.0%, Cr 0.01~30.0%, Mo 0.01~30.0%, W 0.01~30.0%, Nb 0.01~30.0%, Zr 0.01~10.0%, Ta 0.01~10.0%, Hf 0.01~10.0%を1種または2種以上含み、残部Feおよび不可避的不純物から成る鋼に浸炭、

窒化あるいは浸炭窒化法によって炭化物、窒化物あるいは炭窒化物を均一且つ微細に析出させた後、この合金を数枚乃至数十枚重ね合わせ熱間加工を行って接合し、更に温間または冷間加工によって歪みを与えた後、焼鈍し再結晶させることによって、超微細結晶粒組織を有する厚さ5mm以上の比較的大きい形状の鋼を製造する方法、

5. Al 0.01~30.0%, Ti 0.01~30.0%, V 0.01~30.0%, Cr 0.01~30.0%, Mo 0.01~30.0%, W 0.01~30.0%, Nb 0.01~30.0%, Zr 0.01~10.0%, Ta 0.01~10.0%, Hf 0.01~10.0%を1種または2種以上含み、残部Feおよび不可避的不純物から成る鋼に浸炭、窒化あるいは浸炭窒化法によって炭化物、窒化物あるいは炭窒化物を均一且つ微細に析出させた後、更に温間または冷間加工によって歪みを与えた後、焼鈍し再結晶させることによって得られる、超微細結晶粒組織を有する高硬度材質のものを、他の材質の合金と重ね合わせて熱間

7

加工を行って接合し、複合材料を製造する方法に関するものである。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明は前記問題点を解決するためのもので、最終的に必要な量のC、Nを含む鋼を最初から溶製することなく、浸炭、窒化あるいは浸炭窒化処理して、炭化物、窒化物、炭窒化物を形成させることを基本とし、その種類、大きさ及び析出量をコントロールすることによって得られる超微細結晶粒組織を有する鋼、及びその鋼を製造する方法を提供せんとするものである。

具体的な内容：マトリックスの結晶粒を微細化するためには、粒径が小さくて、且つ成長しにくい析出相を多量に分散させることが必要である。本発明者等は、数多くの実験の結果、上記の条件を満足する析出相として次の型の炭化物、窒化物、炭窒化物が有効でありこの種の析出相を含む鋼が超微細結晶粒組織を有する鋼となり得ることを新規に知見し本発明を完成した。

MC型……(M:Ti, Nb, V, Ta, Zr, Hf, W)

8

MN型……(M:Ti, Nb, V, Ta, Zr, Hf, Al)

M(C,N)型……(M:Ti, Nb, V, Ta, Zr, Hf)

M₂C型……(M:Mo, W)

M₂N型……(M:Cr, Mo, W)

M₂₃C₆型……(M:Cr, Mo, W)

M₇C₃型……(M:Cr)

M₆C型……(M:Mo)

一方、これらの化合物はマトリックスに対し固有の溶解度を有するので、この固溶限を超える濃度のものを溶解法で製造すると凝固時に巨大析出物として析出し、鋼の結晶粒微細化の効果は失われる。

これに対し本発明の方法は、先ずマトリックスのCあるいはN含有量を固溶限以下の量とした鋼を溶製し、然る後に浸炭、窒化あるいは浸炭窒化処理を施す方法であり、この方法に依り巨大な析出物とならない多量の析出物を分散存在させることができる。

上記の浸炭、窒化或いは浸炭窒化の方法としては、従来から行われている、ガス、固体、液体又

9

10

はイオン注入法等いずれの方法も適用できる。

本発明は更に、結晶粒を微細化するための方法として、浸炭、窒化あるいは浸炭窒化処理の前に冷間もしくは温間加工により、5～95%の加工を加えて歪みを与え、然る後に浸炭、窒化あるいは浸炭窒化処理を施すことによって析出物を微細且つ均一に分散させると同時に、再結晶をおこさせ微細化する方法、

又は浸炭、窒化あるいは浸炭窒化処理を施して析出物を均一且つ微細に析出させた後、冷間もしくは温間加工により5～95%の加工を加えて歪みを与え、500～1000℃で焼鈍し再結晶させることによって微細化する方法、

此れ等の方法を実施する際に、浸炭、窒化あるいは浸炭窒化処理の条件、例えば温度、時間、雰囲気等を変えることによってC、Nの含有量、従って析出物の量を変化させることができるので、種々の性状の鋼を得ることができ、広範囲の用途に対して本発明の方法が適用される。

以上述べた方法は、厚さ5mm以下の比較的小さ

い形状のものに適用される方法であるが、大きい形状のものを製造するには、0.5～2mmの厚さのものに浸炭、窒化あるいは浸炭窒化処理を施し、これを数枚乃至十数枚重ね合わせ、熱間加工によって接合させた後、5～95%の冷間若しくは温間加工によって歪みを与えた後、焼鈍、再結晶させることによる方法によって製造可能である。

また、本発明の方法によって作製した超微細結晶粒組織を有する鋼と他の合金とを重ね合わせて、熱間加工によって圧着接合後、5～95%の冷間若しくは温間加工によって歪みを与え、500～1000℃で焼鈍再結晶させることによって、高硬度材質のものと軟質のものととの複合材料の作成も可能である。

さて、鋼表面層に硬度を与える手段として従来から浸炭あるいは窒化法があるが、前者は表面層にCを浸透させてその部分のC含有量を増加させ、一般的な焼入れ法によって表面層にマルテンサイト等の硬化層を生成させる方法であり、後者では表面層に窒化物を析出させて、析出硬化層を形成

1 1

させる方法である。

これらに対し本発明による超微細結晶粒組織を有する鋼は、単に硬質の表面層を生成させるのとは異なり、低C合金鋼の内部まで浸炭、窒化処理を施すことによって鋼組織内部に各種炭化物、窒化物等を微細且つ均一に生成させる方法によって製造されるもので、従来から存在している浸炭鋼或いは窒化鋼とは根本的に異なったものである。

また、最近、ハイスビード鋼の結晶粒度の微細化を目的として溶解状態の同鋼を噴霧状態として粉末化し、更にこれを高温高压下で焼結した粉末ハイス鋼の開発も行われているが、本発明品と比較してなお結晶粒度は粗く(10～40μm)、品質が劣るのみならず、その製造工程からみてコスト高である。

次に成分組成を限定する理由について説明する。Ti、V、Nb、Ta、Zr、Hf；これらの元素はいずれもMC、MN、M(C、N)型の化合物を形成し、且つこれらの元素の炭・窒化物は非常に微細で安定であるので成長しにくく、結晶粒

1 2

微細化には特に有効であるがこれらの化合物を形成するには少なくとも0.01%以上含有していることが必要である。

一方、これらの元素は多量に含有されていると、シグマー相やラーバス相、等の金属間化合物を形成しマトリックスを脆化させるので、Ti、V、Nbについては30.0%以下、その他の元素については10.0%以下とした。

Al；AlNを形成して結晶粒微細化に有効であるが、このためには少なくとも0.01%以上含有していることが必要である。しかし多量に含有していると表面に安定な酸化物を形成して窒化されにくくなるので上限値を30.0%とした。

Cr、Mo、W；これらの元素はM₂N型の窒化物及び種々の炭化物を形成して、いずれも結晶粒微細化に有効であるがシグマー相やラーバス相を形成し易い元素であるので上限値を30.0%とした。

次に本発明を実施例について説明する。

(実施例1)

表1に示した各種鋼を溶製し、熱間鍛造、熱間

1 3

1 4

圧延にて2mm厚の板状とし、更に冷間圧延にて約1mm厚の薄板を作成し浸炭、窒化処理を施した。また比較材として溶解時に予めCを添加した鋼を溶製し、同様に加工し熱処理を施した。表1から明らかなように本発明材は、従来材に比べて結晶粒が約半分以下に微細化されている。

なお、№5材に添加されているSiは炭化物や窒化物を形成する元素ではないが、過剰浸炭や、機械的性質を劣化させる粒界炭化物の形成を抑制する効果を有する。

表 1

№	試 料 組 成						浸炭窒化及び 熱処理条件	結晶粒径 (μm)
	C	Ti	V	Nb	Cr	Mo		
1	0.12	0.1	1.8	-	-	-	950℃, 6hガス浸炭 (ϕ - Fe - Fe_2O_3 0.3%)	12.8
2	0.03	-	-	1.6	-	-	同 上	11.7
3	0.04	2.7	-	-	-	-	950℃, 6hガス浸炭 (ϕ - Fe - Fe_2O_3 0.6%)	7.6
4	0.15	-	-	-	12.6	2.1	950℃, 8h固体浸炭 (木炭と炭酸バリウム)	8.6
5	0.13	-	3.2	-	4.1	5.6	同 上	6.2
6	0.09	-	-	-	3.5	2.5	900℃, 10h浸炭窒化 (Fe - Fe_2O_3 5%添加した木炭)	15.3
7	0.06	0.4	-	0.5	-	-	同 上	10.3
8	0.31	0.1	1.7	-	-	-	850℃, 1h 空冷	27.5
9	1.85	-	-	-	12.2	-	950℃, 1h 空冷	35.4
10	1.18	-	3.1	-	4.3	5.2	850℃, 1h 空冷	16.6
発 明 材								
比 較 材								

1 5

1 6

第1図は№1材を冷間加工後に浸炭処理を施した金属組織写真、第2図は№5材を同様の処理を行った時の金属組織写真を示す。また第3図は溶解法出作成した比較材№8を熱処理した後の金属組織写真であり、第1図と比べてもわかる様に本発明材の結晶粒が従来材より微細化されていることが認められる。

また、第4図は粉末法によって製造されたハイスビード鋼の金属組織写真であるが、ほぼ同じ組成である№5材の組織写真である第2図と比較して明らかなように、炭化物及び結晶粒とも粉末ハイスよりも本発明材の方が微細である。

また、表2に各材料の機械的性質を示す。表2から明らかなように、本発明材の機械的性質は従来材に比べて格段に向上している。

表 2

№	機 械 的 性 質				
	引張強度 Kg/mm^2	伸び (%)	硬度 Hv	衝撃値 (20℃) $\text{Kg}\cdot\text{m/cm}^2$	延脆性 遷移温度 (℃)
1	80.7	34.1	239	32.5	-135
2	85.2	32.7	255	30.8	-120
3	100.8	29.5	298	25.1	-72
4	145.6	12.6	422	8.7	-45
5	185.3	2.8	555	2.5	>100
6	120.6	26.4	360	18.3	-65
7	130.5	18.6	383	15.1	-55
8	72.3	25.6	226	20.4	-60
9	127.4	5.8	381	1.3	>100
10	170.5	0.1	504	0.2	>100

(実施例2)

表1の浸炭を施した№1及び№2の試料を更に冷間圧延によって約20%の加工を行い、850℃で1時間焼鈍、再結晶させた結果、それぞれ結晶粒径が4.3 μm 及び3.7 μm と極めて微細な結晶粒組織を有する鋼を得ることができた。これらの

1 7

1 8

試料№をそれぞれ11, 12とし、各々の機械的性質を表3に示す。いずれも、更に一段と性質が向上している。

表 3

№	引張強度 Kg/mm ²	伸び (%)	硬度 Hv	衝 撃 値 (20℃) Kg.m/cm ²	延脆性 遷移温度 (℃)
11	85.9	33.8	260	31.5	-135
12	93.8	30.9	285	30.6	-125

(実施例3)

表4の№21及び№22は表1の本発明材№1及び№2の1mm厚の浸炭試料を20枚重ね合わせ、約1000℃の熱間鍛造で約15mmに圧着し、さらに12mmまで冷間圧延を行い、更に850℃で1時間加熱後油冷、180℃で3時間焼鈍したもの、また№23は比較材で№21に相当する成分を従来行われている溶解法によって作成したものである。各々の機械的性質の測定値から、本発明による結晶粒微細化により、強度、靱性とも著しく向上したことが認められる。

第5図、第6図は、それぞれ№21と№23の衝撃

試験後の試験片の形状を示したものであるが、明らかに№21材が優れた耐衝撃性を有していることがわかる。

表 4

№	引張強度 Kg/mm ²	伸び (%)	硬度 Hv	衝 撃 値 (20℃) Kg.m/cm ²	延脆性 遷移温度 (℃)
21	158	24	462	9.5	-95
22	138	28	409	12.6	-118
23	143	17	421	2.1	-15

(発明の効果)

以上述べた通り、本発明による超微細結晶粒組織を有する鋼は従来の高級硬質鋼に比べ格段の強度、靱性を有するもので、しかもその製造コストも低廉で今後、切削工具用スローアウェーチップ材、線引ダイス材、硬質金型材、各種パンチ材、液体ガス（液化酸素、液化炭酸ガス、LPG、etc.）用バルブ材、各種クラッド材等に使用される。

従来、此の種の材料としては焼き入れした高合金鋼が用いられているが、既に述べたようにこれらの材料に比べ、本発明材は格段に強靱且つ低コ

19

ストであり、今後、高合金鋼に替わる新金属材料として用いられるもので、我が国産業界に益するところは極めて大なるものがある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明№1材を冷間加工後、浸炭処理を施したものについての金属組織写真、

第2図は本発明№5材を冷間加工後、浸炭処理を施したものについての金属組織写真、

第3図は比較材№8材を冷間加工後、熱処理したものについての金属組織写真、

第4図は比較材№10材を熱処理したものについての金属組織写真、

第5図は本発明№21材の衝撃試験後の試験片の外観を示す正面図、

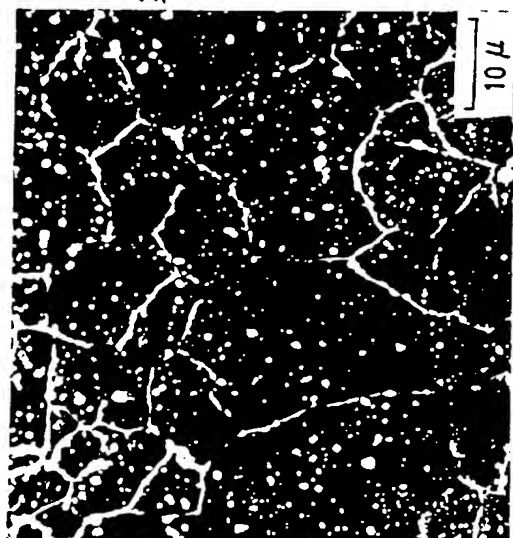
第6図は比較材№23材の衝撃試験後の試験片の外観を示す正面図である。

特許出願人 西 沢 泰 二
同 岩手製鉄株式会社
代理人 弁理士 村 田 政 治

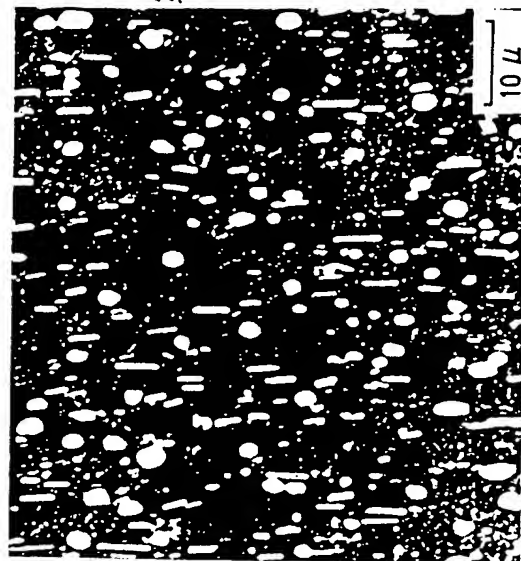
20

21

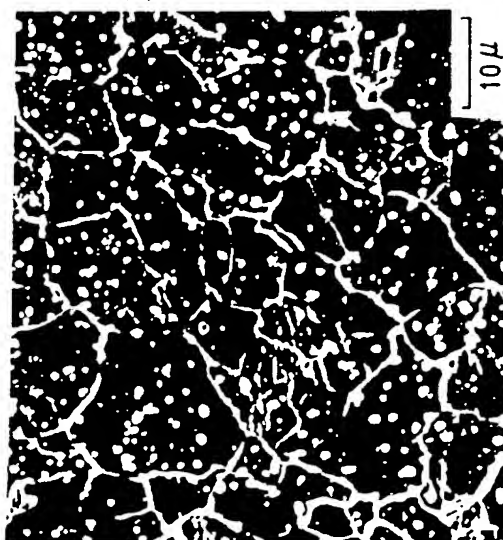
第 3 図



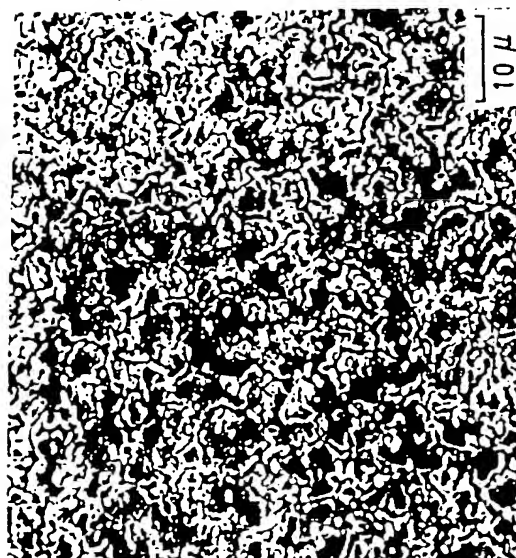
第 4 図



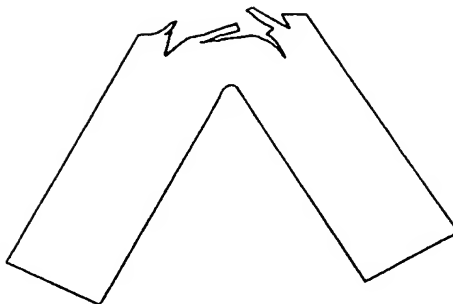
第 1 図



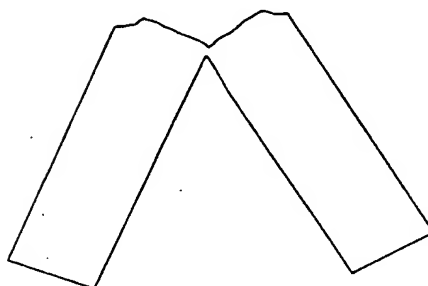
第 2 図



第 5 図



第 6 図



第 1 頁の続き

⑤ Int. Cl. 1

C 23 C 8/66
8/76
// C 21 D 8/00

識別記号

庁内整理番号

6554-4K
6554-4K
D-8015-4K